

Henkel*A Brand Like a Friend***RECEIVED**
NOV 01 2004
PCT SPECIAL
PROGRAMS OFFICE

To Attention: Carol Bidwell
Mail Stop PCT

Cc

Fax (571) 273-0419

From Glenn E. J. Murphy

Dept

Phone (610) 278-4935

Fax (610) 278-6548

Pages 47 (including cover page)

Date November 1, 2004

E-mail

THE INFORMATION CONTAINED IN THIS FAX MESSAGE IS INTENDED ONLY FOR THE PERSONAL AND
CONFIDENTIAL USE OF THE DESIGNATED RECIPIENT(S) NAMED ABOVE. THIS MESSAGE MAY BE AN
ATTORNEY-CLIENT COMMUNICATION, AND AS SUCH IS PRIVILEGED AND CONFIDENTIAL. IF THE READER
OF THIS MESSAGE IS NOT THE INTENDED RECIPIENT OR AN AGENT RESPONSIBLE FOR DELIVERING IT TO
THE INTENDED RECIPIENT, YOU ARE HEREBY NOTIFIED THAT YOU HAVE RECEIVED THIS DOCUMENT IN
ERROR, AND THAT ANY REVIEW, DISSEMINATION, DISTRIBUTION, OR COPYING OF THIS MESSAGE IS
STRICTLY PROHIBITED. IF YOU HAVE RECEIVED THIS COMMUNICATION IN ERROR, PLEASE NOTIFY US
IMMEDIATELY BY TELEPHONE AND RETURN THE ORIGINAL MESSAGE TO US BY MAIL. THANK YOU.

Docket No.: H 5336 PCT/US
RE: Gruenwaelder et al.
Application No. 10/798,162
Grp./Art Unit:

Dear Mrs. Bidwell,

Per your request, attached are the following documents:

- Resubmission of Petition to Revive Abandoned International Application (3 pages)
- Copy of originally filed Utility Patent Application Transmittal (1 page)
- Copy of originally filed Fee Transmittal (1 page)
- Copy of originally filed Petition to Revive Abandoned International Application (2 pages)
- Copy of stamped Return Receipt Postcard (1 page)
- Copy of Express Mail Receipt (1 page)
- Copy of International Application No. PCT/EP02/09049 (37 pages)

Thank you for your assistance.

Henkel Corporation
Patent Department

2200 Renaissance Blvd., Ste. 200
Gulph Mills, PA 19406 USA

11/09/2004 CSMOOT 00000001 011250 10798162
Sale Ref: 00000001 DAB: 011250 10798162
www.henkel.us

01 FC:1453

1330.00 DA

PATENT

Docket No. H 5336 PCT/US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Gruenewaelder et al. Grp./A.U.:
Appl. No.: 10/798,162 Examiner:
Filed: March 11, 2004 Customer No.: 00423
Title: FAST SETTING 1K-POLYURETHANE GLUE

CERTIFICATE OF FACSIMILE TRANSMITTAL

I hereby certify that this correspondence is being facsimile transmitted
to the U.S. Patent and Trademark Office at (571) 273-0419.

11/1/04
Date

Iris M. Grogins
Signature of Certifier

Iris M. Grogins
Typed or printed name of certifier

Mail Stop PCT
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

RESUBMISSION OF PETITION TO REVIVEABANDONED INTERNATIONAL APPLICATION

This is a resubmission of a petition to revive abandoned international application No. PCT/EP02/09049 under 37 C.F.R. § 1.137(b). This petition was originally mailed to the United States Patent and Trademark Office by Express Mail on March 11, 2004 (Mailing Number EV 192786141 US) along with the specification, drawings, unexecuted Declaration and itemized Return Postcard. Applicants received confirmation of filing in the form of a stamped return receipt postcard. As of today, there is no

Appl. No. 10/798,162

Resubmission of Petition dated October 29, 2004

evidence that the PCT Legal Office has received this petition nor is there evidence on the PAIR website image file wrapper that this petition was received.

Copies of the following papers, that were originally mailed by Express Mail and were itemized on the Return Postcard dated March 11, 2004, are being resubmitted herewith:

- 1) Transmittal Letter
- 2) Fee Transmittal
- 3) Petition to Revive Abandoned International Application

Also, being submitted herewith is a copy of the stamped Return Receipt Postcard listing the originally filed documents, a copy of the Express Mail Receipt and a copy of international application PCT/EP02/09049.

Applicants are hereby respectfully requesting that international application No. PCT/EP02/009049 is revived for completing entry of the application in the U.S. as a continuation under 35 U.S.C. § 365(c) and 35 U.S.C. § 120.

CONCLUSION

Applicants believe that the accompanying papers comply with the requirements set forth in 37 C.F.R. § 1.137(b) to revive abandoned international application. The petition fee of \$1,330 was previously paid under Order No. 04-0088

Under the Paperwork Reduction

1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

U.S. Patent and Trademark

Office, U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

UTILITY PATENT APPLICATION TRANSMITTAL

(Only for new nonprovisional applications under 37 C.F.R. § 1.53(b))

Attorney Docket No. **H 5336 PCT/US**
 First Inventor **Bernhard Gruenewald**
 Title **FAST SETTING 1K-POLYURETHANE GLUE**
 Express Mail Label No. **EV 192786141 US**

APPLICATION ELEMENTS

See MPEP chapter 600 concerning utility patent application contents

ADDRESS TO:

Mail Stop Petitions
 Commissioner for Patents
 P.O. Box 1450
 Alexandria, VA 22313-1450

1. ☒ Fee Transmittal Form (e.g., PTO/SB/17)
 (Submit an original and a duplicate for fee processing)
2. ☐ Applicant claims small entity status.
 See 37 CFR 1.27
3. ☒ Specification [Total Pages **33**]
 (preferred arrangement set forth below)
- Descriptive title of the invention
 - Cross References to Related Applications
 - Statement Regarding Fed sponsored R&D
 - Reference to sequence listing, a table, or a computer program listing appendix
 - Background of the invention
 - Brief Summary of the invention
 - Brief Description of the Drawings (if filed)
 - Detailed Description
 - Claim(s)
 - Abstract of the Disclosure
4. ☐ Drawing(s) (35 U.S.C. 113) [Total Sheets **3**]
5. Oath or Declaration [Total Sheets **3**]
- a. ☒ Unexecuted
- b. ☐ Copy from a prior application (37 CFR § 1.63(d))
 (for continuing applications with Box 79 completed)
- ☐ DELETION OF INVENTOR(S)
 Signed statement attached deleting inventor(s) named in the prior application, see 37 CFR 1.63(e)(2) and 1.33(b)
6. ☐ Application Data Sheet. See 37 CFR 1.76

7. ☐ CD-ROM or CD-R in duplicate, large table or Computer Program (Appendix)
8. Nucleotide and/or Amino Acid Sequence Submission (if applicable, all necessary)
- a. ☐ Computer Readable Form (CRF)
- b. ☐ Specification Sequence Listing on:
- i. ☐ CD-ROM or CD-R (2 copies); or
 - ii. ☐ Paper
- c. ☐ Statements verifying identity of above copies

ACCOMPANYING APPLICATION PARTS

9. ☐ Assignment Papers (cover sheet & document(s))
10. ☐ 37 C.F.R. § 73(b) Statement (when there is an assignee) ☐ Power of Attorney
11. ☐ English Translation Document (if applicable)
12. ☐ Information Disclosure Statement (IDS)/PTO-1448 ☐ Copies of IDS Citations
13. ☒ Preliminary Amendment
14. ☒ Return Receipt Postcard (MPEP 503)
 (Should be specifically itemized)
15. ☐ Certified Copy of Priority Document(s)
 (if foreign priority is claimed)
16. ☐ Nonpublication Request under 35 U.S.C. 122 (b)(2)(B)(i)
 Applicant must attach form PTO/SB/35 or its equivalent
17. ☒ Other. Petition to Revive Abandoned International Application (2 pgs)

18. If a CONTINUING APPLICATION, check appropriate box, and supply the requisite information below and in a preliminary amendment, or in an Application Data Sheet under 37 CFR 1.76.

☒ Continuation ☐ Divisional ☐ Continuation-in-part (CIP)
 Prior application Information Examiner

of prior application No. PCT/EP02/09049 filed August 13, 2002

Group Art Unit

For CONTINUATION or DIVISIONAL APPS only: The entire disclosure of the prior application, from which an oath or declaration is supplied under Box 5b, is considered a part of the disclosure of the accompanying continuation or divisional application and is hereby incorporated by reference. The incorporation can only be relied upon when a portion has been inadvertently omitted from the submitted application parts.

19. CORRESPONDENCE ADDRESS

☐ Customer Number or Bar Code Label

00423

or ☐ Correspondence address below

(Insert Customer No. or Assign bar code label here)

Name

Address

City

State

Zip Code

Country

Telephone

Fax

Name (Print/Type)

Glenn E. J. Murphy

Registration No. (Attorney/Agent)

33,539

Signature

Date

3/1/04

This collection of information is required by 37 CFR 1.53(b). The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.16. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments, on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing the burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Mail Stop Patent Application, Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

<h1 style="text-align: center;">FEE TRANSMITTAL</h1> <h2 style="text-align: center;">for FY 2004</h2> <p style="text-align: center;">Effective 10/01/2003 Patent fees are subject to annual revision.</p>		Complete if Known	
		Application Number	TO BE ASSIGNED
		Filing Date	
		First Named Inventor	Bernhard Gruenewaldner
		Examiner Name	
<input type="checkbox"/> Applicant claims small entity status See 37 CFR 1.27		Attorney Name	
TOTAL AMOUNT OF PAYMENT (\$) 2,100		Attorney Docket No	H 5336 PCT/US

METHOD OF PAYMENT (check all that apply) <input type="checkbox"/> Check <input type="checkbox"/> Credit Card <input type="checkbox"/> Money <input type="checkbox"/> Other <input type="checkbox"/> None <input checked="" type="checkbox"/> Deposit Account		FEE CALCULATION (continued)																																																																																																																																																																															
Deposit Account Number: 01-1250 Order No. 04-0088 Deposit Account Name: Henkel Corporation The Director is authorized to: (check all that apply) <input checked="" type="checkbox"/> Charge fee(s) indicated below <input checked="" type="checkbox"/> Credit any overpayments <input checked="" type="checkbox"/> Charge any additional fee(s) or any underpayment of fee(s) <input type="checkbox"/> Charge fee(s) indicated below, except for the filing fee to the above-identified deposit account		3. ADDITIONAL FEES																																																																																																																																																																															
1. BASIC FILING FEE		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Large Entry Fee Code</th> <th>Small Entry Fee Code</th> <th>Fee (\$)</th> <th>Fee (\$)</th> <th>Fee Description</th> <th>Fee Paid</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1051</td><td>130</td><td>2051</td><td>85</td><td>Surcharge - late filing fee or claim</td><td></td></tr> <tr><td>1052</td><td>50</td><td>2052</td><td>25</td><td>Surcharge - late provisional filing fee or cover sheet</td><td></td></tr> <tr><td>1053</td><td>130</td><td>1053</td><td>130</td><td>Non-English specification</td><td></td></tr> <tr><td>1812</td><td>2,520</td><td>1812</td><td>2,520</td><td>For filing a request for ex parte reexamination</td><td></td></tr> <tr><td>1804</td><td>920*</td><td>1804</td><td>920*</td><td>Requesting publication of SIR prior to Examiner action</td><td></td></tr> <tr><td>1805</td><td>1,840*</td><td>1805</td><td>1,840*</td><td>Requesting publication of SIR after Examiner action</td><td></td></tr> <tr><td>1251</td><td>110</td><td>2251</td><td>55</td><td>Extension for reply within first month</td><td></td></tr> <tr><td>1252</td><td>420</td><td>2252</td><td>210</td><td>Extension for reply within second month</td><td></td></tr> <tr><td>1253</td><td>850</td><td>2253</td><td>475</td><td>Extension for reply within third month</td><td></td></tr> <tr><td>1254</td><td>1,480</td><td>2254</td><td>740</td><td>Extension for reply within fourth month</td><td></td></tr> <tr><td>1255</td><td>2,010</td><td>2255</td><td>1,005</td><td>Extension for reply within fifth month</td><td></td></tr> <tr><td>1401</td><td>330</td><td>2401</td><td>165</td><td>Notice of Appeal</td><td></td></tr> <tr><td>1402</td><td>330</td><td>2402</td><td>165</td><td>Filing a brief in support of an appeal</td><td></td></tr> <tr><td>1403</td><td>290</td><td>2403</td><td>145</td><td>Request for oral hearing</td><td></td></tr> <tr><td>1451</td><td>1,510</td><td>1451</td><td>1,610</td><td>Petition to institute a public use proceeding</td><td></td></tr> <tr><td>1452</td><td>110</td><td>2452</td><td>55</td><td>Petition to revive - unavoidable</td><td></td></tr> <tr><td>1453</td><td>1,330</td><td>2453</td><td>665</td><td>Petition to revive - unintentional</td><td>1330</td></tr> <tr><td>1501</td><td>1,330</td><td>2501</td><td>865</td><td>Utility issue fee (or reissue)</td><td></td></tr> <tr><td>1502</td><td>480</td><td>2502</td><td>240</td><td>Design issue fee</td><td></td></tr> <tr><td>1503</td><td>640</td><td>2503</td><td>320</td><td>Plant issue fee</td><td></td></tr> <tr><td>1480</td><td>130</td><td>1480</td><td>130</td><td>Petitions to the Commissioner</td><td></td></tr> <tr><td>1807</td><td>50</td><td>1807</td><td>50</td><td>Processing fee under 37 CFR 1.17(j)</td><td></td></tr> <tr><td>1808</td><td>180</td><td>1808</td><td>180</td><td>Submission of Information Disclosure Sheet</td><td></td></tr> <tr><td>8021</td><td>40</td><td>8021</td><td>40</td><td>Recording each patent assignment per property (times number of properties)</td><td></td></tr> <tr><td>1809</td><td>770</td><td>2809</td><td>385</td><td>Filing a submission after final rejection (37 CFR § 1.123(a))</td><td></td></tr> <tr><td>1810</td><td>770</td><td>2810</td><td>385</td><td>For each additional invention to be examined (37 CFR § 1.123(p))</td><td></td></tr> <tr><td>1801</td><td>770</td><td>2801</td><td>385</td><td>Request for Continued Examination (RCE)</td><td></td></tr> <tr><td>1802</td><td>800</td><td>1802</td><td>800</td><td>Request for expedited examination of a design application</td><td></td></tr> </tbody> </table>		Large Entry Fee Code	Small Entry Fee Code	Fee (\$)	Fee (\$)	Fee Description	Fee Paid	1051	130	2051	85	Surcharge - late filing fee or claim		1052	50	2052	25	Surcharge - late provisional filing fee or cover sheet		1053	130	1053	130	Non-English specification		1812	2,520	1812	2,520	For filing a request for ex parte reexamination		1804	920*	1804	920*	Requesting publication of SIR prior to Examiner action		1805	1,840*	1805	1,840*	Requesting publication of SIR after Examiner action		1251	110	2251	55	Extension for reply within first month		1252	420	2252	210	Extension for reply within second month		1253	850	2253	475	Extension for reply within third month		1254	1,480	2254	740	Extension for reply within fourth month		1255	2,010	2255	1,005	Extension for reply within fifth month		1401	330	2401	165	Notice of Appeal		1402	330	2402	165	Filing a brief in support of an appeal		1403	290	2403	145	Request for oral hearing		1451	1,510	1451	1,610	Petition to institute a public use proceeding		1452	110	2452	55	Petition to revive - unavoidable		1453	1,330	2453	665	Petition to revive - unintentional	1330	1501	1,330	2501	865	Utility issue fee (or reissue)		1502	480	2502	240	Design issue fee		1503	640	2503	320	Plant issue fee		1480	130	1480	130	Petitions to the Commissioner		1807	50	1807	50	Processing fee under 37 CFR 1.17(j)		1808	180	1808	180	Submission of Information Disclosure Sheet		8021	40	8021	40	Recording each patent assignment per property (times number of properties)		1809	770	2809	385	Filing a submission after final rejection (37 CFR § 1.123(a))		1810	770	2810	385	For each additional invention to be examined (37 CFR § 1.123(p))		1801	770	2801	385	Request for Continued Examination (RCE)		1802	800	1802	800	Request for expedited examination of a design application	
Large Entry Fee Code	Small Entry Fee Code	Fee (\$)	Fee (\$)	Fee Description	Fee Paid																																																																																																																																																																												
1051	130	2051	85	Surcharge - late filing fee or claim																																																																																																																																																																													
1052	50	2052	25	Surcharge - late provisional filing fee or cover sheet																																																																																																																																																																													
1053	130	1053	130	Non-English specification																																																																																																																																																																													
1812	2,520	1812	2,520	For filing a request for ex parte reexamination																																																																																																																																																																													
1804	920*	1804	920*	Requesting publication of SIR prior to Examiner action																																																																																																																																																																													
1805	1,840*	1805	1,840*	Requesting publication of SIR after Examiner action																																																																																																																																																																													
1251	110	2251	55	Extension for reply within first month																																																																																																																																																																													
1252	420	2252	210	Extension for reply within second month																																																																																																																																																																													
1253	850	2253	475	Extension for reply within third month																																																																																																																																																																													
1254	1,480	2254	740	Extension for reply within fourth month																																																																																																																																																																													
1255	2,010	2255	1,005	Extension for reply within fifth month																																																																																																																																																																													
1401	330	2401	165	Notice of Appeal																																																																																																																																																																													
1402	330	2402	165	Filing a brief in support of an appeal																																																																																																																																																																													
1403	290	2403	145	Request for oral hearing																																																																																																																																																																													
1451	1,510	1451	1,610	Petition to institute a public use proceeding																																																																																																																																																																													
1452	110	2452	55	Petition to revive - unavoidable																																																																																																																																																																													
1453	1,330	2453	665	Petition to revive - unintentional	1330																																																																																																																																																																												
1501	1,330	2501	865	Utility issue fee (or reissue)																																																																																																																																																																													
1502	480	2502	240	Design issue fee																																																																																																																																																																													
1503	640	2503	320	Plant issue fee																																																																																																																																																																													
1480	130	1480	130	Petitions to the Commissioner																																																																																																																																																																													
1807	50	1807	50	Processing fee under 37 CFR 1.17(j)																																																																																																																																																																													
1808	180	1808	180	Submission of Information Disclosure Sheet																																																																																																																																																																													
8021	40	8021	40	Recording each patent assignment per property (times number of properties)																																																																																																																																																																													
1809	770	2809	385	Filing a submission after final rejection (37 CFR § 1.123(a))																																																																																																																																																																													
1810	770	2810	385	For each additional invention to be examined (37 CFR § 1.123(p))																																																																																																																																																																													
1801	770	2801	385	Request for Continued Examination (RCE)																																																																																																																																																																													
1802	800	1802	800	Request for expedited examination of a design application																																																																																																																																																																													
2. EXTRA CLAIM FEES FOR UTILITY AND REISSUE		Other fee (specify) _____																																																																																																																																																																															
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Large Entry Fee Code</th> <th>Small Entry Fee Code</th> <th>Fee (\$)</th> <th>Fee (\$)</th> <th>Fee Description</th> <th>Fee Paid</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1001</td><td>770</td><td>2001</td><td>385</td><td>Utility filing fee</td><td>770</td></tr> <tr><td>1002</td><td>340</td><td>2002</td><td>170</td><td>Design filing fee</td><td></td></tr> <tr><td>1003</td><td>530</td><td>2003</td><td>265</td><td>Plant filing fee</td><td></td></tr> <tr><td>1004</td><td>770</td><td>2004</td><td>385</td><td>Reissue filing fee</td><td></td></tr> <tr><td>1005</td><td>160</td><td>2005</td><td>80</td><td>Provisional filing fee</td><td></td></tr> </tbody> </table>		Large Entry Fee Code	Small Entry Fee Code	Fee (\$)	Fee (\$)	Fee Description	Fee Paid	1001	770	2001	385	Utility filing fee	770	1002	340	2002	170	Design filing fee		1003	530	2003	265	Plant filing fee		1004	770	2004	385	Reissue filing fee		1005	160	2005	80	Provisional filing fee		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Large Entry Fee Code</th> <th>Small Entry Fee Code</th> <th>Fee (\$)</th> <th>Fee (\$)</th> <th>Fee Description</th> <th>Fee Paid</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1202</td><td>18</td><td>2202</td><td>9</td><td>Claims in excess of 20</td><td></td></tr> <tr><td>1201</td><td>88</td><td>2201</td><td>43</td><td>Independent claims in excess of 3</td><td></td></tr> <tr><td>1203</td><td>280</td><td>2203</td><td>145</td><td>Multiple dependent claim, if not paid</td><td></td></tr> <tr><td>1204</td><td>86</td><td>2204</td><td>43</td><td>** Reissue independent claims over original patent</td><td></td></tr> <tr><td>1205</td><td>18</td><td>2205</td><td>9</td><td>** Reissue claims in excess of 20 and over original patent</td><td></td></tr> </tbody> </table>		Large Entry Fee Code	Small Entry Fee Code	Fee (\$)	Fee (\$)	Fee Description	Fee Paid	1202	18	2202	9	Claims in excess of 20		1201	88	2201	43	Independent claims in excess of 3		1203	280	2203	145	Multiple dependent claim, if not paid		1204	86	2204	43	** Reissue independent claims over original patent		1205	18	2205	9	** Reissue claims in excess of 20 and over original patent																																																																																																							
Large Entry Fee Code	Small Entry Fee Code	Fee (\$)	Fee (\$)	Fee Description	Fee Paid																																																																																																																																																																												
1001	770	2001	385	Utility filing fee	770																																																																																																																																																																												
1002	340	2002	170	Design filing fee																																																																																																																																																																													
1003	530	2003	265	Plant filing fee																																																																																																																																																																													
1004	770	2004	385	Reissue filing fee																																																																																																																																																																													
1005	160	2005	80	Provisional filing fee																																																																																																																																																																													
Large Entry Fee Code	Small Entry Fee Code	Fee (\$)	Fee (\$)	Fee Description	Fee Paid																																																																																																																																																																												
1202	18	2202	9	Claims in excess of 20																																																																																																																																																																													
1201	88	2201	43	Independent claims in excess of 3																																																																																																																																																																													
1203	280	2203	145	Multiple dependent claim, if not paid																																																																																																																																																																													
1204	86	2204	43	** Reissue independent claims over original patent																																																																																																																																																																													
1205	18	2205	9	** Reissue claims in excess of 20 and over original patent																																																																																																																																																																													
SUBTOTAL (1) (\$) 770		SUBTOTAL (2) (\$) 0																																																																																																																																																																															
SUBTOTAL (3) (\$) 1330		SUBTOTAL (3) (\$) 1330																																																																																																																																																																															

SUBMITTED BY		Complete (if applicable)	
Name (Print/Type)	Glenn E. J. Murphy	Registration No (Attorney/Agent)	33,539
Signature	<i>Glenn E. J. Murphy</i>	Telephone	(610) 278-4828
		Date	3/11/04

WARNING: Information on this form may become public. Credit card information should not be included on this form. Provide credit card information and authorization on PTO-2038.

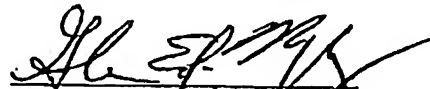
This collection of information is required by 37 CFR 1.17 and 1.27. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.

Appl. No. 10/798,162

Resubmission of Petition dated October 29, 2004

(copy of fee transmittal enclosed). If there are any fees due for entry and consideration of this Petition that have not been accounted for, the Commissioner is authorized to charge them to Deposit Account No. 01-1250. Should any additional information be required, it is respectfully requested that the undersigned be contacted at the phone number below.

Respectfully submitted,



Glenn E. J. Murphy
(Reg. No. 33,539)
Attorney for Applicants
610-278-4926

GEM/ing
Attachments

Henkel Corporation
Patent Law Department
2200 Renaissance Blvd., Suite 200
Gulph Mills, PA 19406

Express Mail Label No. 192786141 US

PATENT

Docket No. H 5336 PCT/US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Gruenewaelder et al.
Appl. No.: TO BE ASSIGNED
Filed:
Title: FAST SETTING 1K-POLYURETHANE GLUE
Art Unit:
Examiner:
Customer No.: 00423

PETITION TO REVIVE ABANDONED INTERNATIONAL APPLICATION

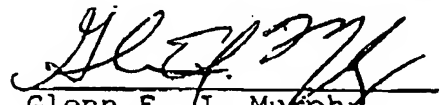
Mail Stop Petition
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Under 37 C.F.R. § 1.137(b), Applicants petition to revive International Application No. PCT/EP02/09049 for the purpose of completing entry of the application in the U.S. as a continuation under 35 U.S.C. § 365(c) and U.S.C. § 120. Applicants' delay in filing the application under 35 U.S.C. § 365(c) and U.S.C. § 120 beyond the February 16, 2004 date set by statute for filing a continuation until today, which delay resulted in abandonment of this international application, was **UNINTENTIONAL**. Applicants enclose with this petition the U.S. continuation application papers, and respectfully request entry of the application under 35 U.S.C. § 365(c) and U.S.C. § 120 upon grant of this petition.

PATENT
Docket No. H 5336 PCT/US

The U.S. Patent and Trademark Office is authorized to charge Deposit Account No. 01-1250 the filing fee of \$770.00 required under 37 CFR 1.16(a) and the petition fee of \$1,330.00 required by 37 C.F.R. § 1.17(m), as well as any other fee needed for entry and consideration of this petition and/or acceptance of the continuation application papers. Order No. 04-0088.

Respectfully submitted,



Glenn E. J. Murphy
Reg. No. 33,539
Attorney for Applicants
(610) 278-4926

GEM/lmg

Henkel Corporation
Patent Law Department
2200 Renaissance Boulevard, Suite 200
Gulph Mills, PA 19406

Docket No. H5336 PCT/US
Serial No. TO BE ASSIGNED Attorney GEM/ing
Applicant GRUENEWALDER, ET AL.

The Patent Office acknowledges, and has stamped hereon the date of the receipt of the items checked below.

- ☒ SPECIFICATION 33 PAGES
☐ DRAWINGS SHEETS
☒ DECLARATION unexecuted (3 pgs.)
☐ ASSIGNMENT
☐ ASSIGNMENT RECORDATION COVER SHEET
☐ INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT
☐ PTO FORM 1449/REFERENCES
☒ TRANSMITTAL
☒ AUTHORIZED TO CHARGE DEPOSIT ACCOUNT
☐ EXTENSION OF TIME REQUEST
☒ AMENDMENT/RESPONSE Prelim. (3 pgs.)
☒ FEE CALCULATION SHEET (dupl.)
☐ BASE ISSUE FEE
☐ NOTICE OF APPEAL
☐ TERMINAL DISCLAIMER
☐ PCT REQUEST PAGES; DESCRIPTION PAGES;
CLAIMS PAGES; ABSTRACT PAGES
☐ PCT TRANSMITTAL LETTER PTO-1390
☐ RESPONSE TO INVITATION TO CORRECT DEFECTS
☒ OTHER Petition to Revoke Abandoned
International application (2 pgs.)
22859 U.S. PTO
10/798162

031104
☒ ALL ABOVE SENT VIA CERT. OF MAIL/EXPRESS MAIL
ON 3/11/04
LABEL NO. EV 192786141 US




EXPRESS MAN

Post Office To Addressee

ORIGIN (POSTAL USE ONLY)			UNITED STATES POSTAL SERVICE®			Post Office To Addressee		
NO SP Code 17705	Date of Delivery 17705	Post Rate Estimate 17705	Delivery Address 17705	Time 17705	Delivery Date 17705			
Date of Mail 17705	Date of Delivery 17705	Postage 17705	Delivery Address 17705	Time 17705	Delivery Date 17705			
Date of Mail 17705	Date of Delivery 17705	Postage 17705	Delivery Address 17705	Time 17705	Delivery Date 17705			
Date of Mail 17705	Date of Delivery 17705	Postage 17705	Delivery Address 17705	Time 17705	Delivery Date 17705			
Return Receipt Fee			Insurance Fee					
Country Code			ZIP Code					
Acceptance Date Initial			Total Postage & Fees					
CUSTOMER'S USE ONLY			CUSTOMER'S USE ONLY					
OTHER INFORMATION			OTHER INFORMATION					

FROM: <u>WENDEL CORPORATION</u> <u>2200 RENAISSANCE BLVD</u> <u>THE TRAD STE 200</u> <u>ATLANTA, GA 30328</u>	TO: <u>PLEASE PRINT</u> <u>MAIL STOP PETITIONS</u> <u>COMMISSIONER FOR PATENTS</u> <u>P.O. BOX 1450</u> <u>ALEXANDRIA, VA 22313-1450</u>
--	--

FOR PICKUP OR TRACKING CALL 1-800-222-1811 www.usps.com 

H US 556 14

(1))) SRV

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Februar 2003 (27.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/016368 A1(51) Internationale Patentklassifikation: C08G 18/12,
18/10, 18/48, C09J 175/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/09049

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. August 2002 (13.08.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 40 102.7 16. August 2001 (16.08.2001) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF
AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRÜNEWÄLDER,

Bernhard [DE/DE]; Benrather Str. 31a, 40721 Hilden
(DE). HALLER, Werner [DE/DE]; Isarstr. 8, 40699
Eckraath (DE). SCHÖTTMER, Bernhard [DE/DE];
Lottenstr. 49, 40789 Monheim (DE). EMPT, Thomas
[DE/DE]; Goebenstr. 52, 41747 Viersen (DE). KLUTH,
Hermann [DE/DE]; An der Garather Mühle 22, 40595
Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaat (national): US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/016368 A1

(54) Title: FAST-SETTING 1K-POLYURETHANE GLUE

(54) Bezeichnung: SCHNELLER 1K-POLYURETHANKLEBSTOFF

(57) Abstract: The invention relates to 1K-polyurethane glue containing at least one polyisocyanate prepolymer and at least one aminopolyetherpolyol. Said glue is relatively fast-setting and is, nevertheless, stable in storage.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen 1K-Polyurethanklebstoff, der mindestens ein Polyisocyanatpräpolymers und mindestens ein Aminopolyetherpolyol enthält und der relativ schnell abbindet und dennoch lagerstabil ist.

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

Schneller 1K-Polyurethanklebstoff

Die Erfindung betrifft einen schnellen 1K-Polyurethanklebstoff mindestens enthaltend ein Polyisocyanatpräpolymere und mindestens ein Aminpolyol.

Die schnelle, dauerhafte Fixierung von Werkstücken ist eine in Haushalt, Handwerk und Industrie häufig zu lösende Aufgabe. Dort, wo eine mechanische Fixierung nicht möglich oder unerwünscht ist, wird besonders häufig auf die Verklebung von entsprechenden Werkstücken zurückgegriffen. In Abhängigkeit vom Material der zu verklebenden Werkstücke und der Belastung der verklebten Werkstücke durch äußere Einflüsse, beispielsweise durch Feuchtigkeit, werden an einen zu diesem Zweck geeigneten Klebstoff unterschiedlichste Anforderungen gestellt.

So lassen sich eine Reihe von Werkstoffen, beispielsweise Papier oder Pappe, mit Hilfe von bekannten Cyanacrylatklebstoffen besonders schnell dauerhaft fixieren. Derartige Cyanacrylatklebstoffe weisen jedoch Nachteile auf, die ihren Einsatz in vielen Bereichen der Werkstückverklebung verhindern. So ist beispielsweise die Adhäsion von Cyanacrylatklebstoffen auf Holz unbefriedigend, wodurch die Belastbarkeit einer Holzverklebung mit Cyanacrylatklebstoffen nur ein geringes Niveau erreicht. Darüber hinaus können Cyanacrylatklebstoffe nicht für Verklebungen eingesetzt werden, die einen oder mehrere Spalte in der Klebstoffuge aufweisen, da solche Klebstoffe keine spaltüberbrückenden Eigenschaften aufweisen.

Weiterhin sind insbesondere zur Durchführung von Holzverklebungen Holzleime bekannt, die üblicherweise auf Basis von Polyvinylacetatdispersionen formuliert sind. Derartige Holzleime zeigen gute Adhäsion auf vielen Substraten, insbesondere auf Holz. Die Abbindegeschwindigkeit solcher Leime, d.h., die bis zur Ausbildung einer belastbaren Verklebung verstreichende Zeit, ist jedoch sehr lang, so daß eine andauernde mechanische

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 2 -

Fixierung der zu verklebenden Werkstücke in der Regel unverzichtbar ist. Darüber hinaus ist der Einsatz solcher Klebstoffe oft dann problematisch, wenn die Verklebung Feuchtigkeit ausgesetzt wird, da die Holzleime üblicherweise nur eine begrenzte Beständigkeit gegenüber Wasser aufweisen.

Zur Verklebung von Holzwerkstücken eignen sich darüber hinaus auch Polyurethanklebstoffe (PUR-Klebstoffe). Solche Klebstoffe werden im Handel als 1K oder 2K-Klebstoffe angeboten. Die Verwendung von 2K-Klebstoffen stößt beim Anwender oft auf Bedenken, da der Anwendung des Klebstoffs selbst ein häufig als problematisch empfundener Mischvorgang der beiden Klebstoffkomponenten vorausgeht. Darüber hinaus sind die Abbindezeiten bekannter 2K-PUR-Klebstoffe für eine schnelle Fixierung von Werkstücken immer noch zu langsam.

1-K-PUR-Klebstoffe sind ebenfalls bekannt (siehe z. B. Habenicht, Gerd "Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen" 2. Auflage, 1990, Seiten 65 und 66). Sie enthalten üblicherweise aromatische Polyisocyanate und Polyole bzw. daraus hergestellte Präpolymere mit NCO-Gruppen und Katalysatoren sowie sonstige Additive. In Gegenwart von Luftfeuchtigkeit binden sie innerhalb von 10 bis 60 Minuten ab. Bei den Katalysatoren handelt es sich gewöhnlich um Zinn-Verbindungen und/oder tertiäre Amine in Konzentrationen von bis zu 1 Gew.-%.

Es sind auch 1-K-PUR-Klebstoffe mit aliphatischen Diisocyanaten bekannt. Insbesondere werden bei solchen 1-K-PUR-Klebstoffen Trimerisierungsprodukte von aliphatischen Diisocyanaten eingesetzt, da sie nur geringe Anteile flüchtiger Isocyanate enthalten und deswegen toxikologisch weniger bedenklich sind und nicht gekennzeichnet werden müßten. Die aliphatischen Isocyanate haben jedoch den Nachteil, wesentlich langsamer zu reagieren als aromatische. Sie waren deswegen in der Praxis für viele Anwendungen bei denen es auf ein besonders schnelles Abbinden des Klebstoffs ankommt, nicht brauchbar.

Die Abbindegeschwindigkeit von Polyurethanklebstoffen läßt sich zwar durch die Erhöhung der Katalysatormenge im Klebstoff beschleunigen, dies führt jedoch zu

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 3 -

Problemen, welche die Klebstoffqualität und damit die Akzeptanz beim Anwender verringern. Höhere Katalysatorkonzentrationen führen oft zu nicht-lagerstabilen Klebstoffen, weil durch die erhöhte Katalysatormenge auch Nebenreaktionen beschleunigt werden, die innerhalb weniger Monate die Viskosität des Klebstoffs unzulässig hoch ansteigen lassen wodurch der Klebstoff unbrauchbar wird. Weiterhin wird die offene Zeit des Klebstoffs, also die Zeit, welche dem Anwender nach dem Auftrag des Klebstoffs auf ein Werkstück zum Zusammenfügen, Ausrichtung und Pressen der Werkstücke zur Verfügung steht, auf ein inakzeptables Maß verringert.

In der WO 97/19122 wird ein 1K-Polyurethanklebstoff auf der Basis mindestens eines Polyisocyanates, mindestens einer gegenüber den Isocyanaten reaktiven Oligomer-Verbindung und mindestens eines Katalysators beschrieben, der mindestens ein tertiäres Amin mit mindestens einer funktionellen Gruppe zum Einbau in der Polymerkette umfaßt. Das einbaubare tertiäre Amin kann unter anderem OH-Gruppen als funktionelle Gruppen enthalten, z.B. Dimethylaminoethoxy-ethanol. Daneben können auch übliche Katalysatoren verwendet werden, die nicht eingebaut werden, z.B. Triethylamin. Die Polyisocyanate können sowohl aliphatisch als auch aromatisch sein; vorzugsweise sind sie aliphatisch. Die in der WO 97/19122 beschriebenen Effekte sind verbesserungsbedürftig. Das gilt insbesondere für die Lagerstabilität von Präpolymeren auf der Basis aromatischer Polyisocyanate, für Abbindezeiten unter 5 Minuten sowie für die Zugscherfestigkeiten, wenn auch ausgefallene Anwendungsgebiete abgedeckt werden sollen.

Es bestand daher ein Bedürfnis nach Klebstoffen, die ein besonders schnelles Fixieren und Verkleben von Werkstücken, insbesondere von Holzwerkstücken, erlauben, wobei die Verklebung sowohl spaltfüllend erfolgen kann als auch eine ausreichende Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen wie Feuchtigkeit oder direkten Wasserkontakt aufweist. Die Beschleunigung der Fixierung sollte sich sowohl auf die offene Zeit beziehen als auch möglichst absolut vorliegen.

Weiterhin bestand ein Bedürfnis nach Klebstoffen, welche die oben genannten Eigenschaften aufweisen und zudem über eine ausreichende offene Zeit verfügen.

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 4 -

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, einen derartigen Klebstoff zur Verfügung zu stellen.

Gelöst wird die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe durch einen 1K-Polyurethanklebstoff, wie er im Rahmen des nachfolgenden Textes beschrieben wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein 1K-Polyurethanklebstoff mindestens enthaltend ein Polyisocyanatpräpolymere und mindestens ein Aminopolyetherpolyol, wobei das molare Verhältnis von Ethergruppen zu Aminostickstoff im Aminopolyetherpolyol 7 bis 30 beträgt.

Ein erfindungsgemäßer 1K-Polyurethanklebstoff enthält mindestens ein Polyisocyanatpräpolymere. Unter einem „Polyisocyanatpräpolymeren“ wird im Rahmen der vorliegenden Textes eine Verbindung mit einem Molekulargewicht von mindestens 300, insbesondere mindestens 500, und mit mehr als einer Isocyanatgruppe, vorzugsweise mindestens etwa 1,5 oder mindestens etwa 2 Isocyanatgruppen, verstanden, wie sie sich durch Umsetzung einer mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive funktionelle Gruppen tragenden Verbindung mit einem mehr als 1 Isocyanatgruppe tragenden Polyisocyanat erhalten läßt oder durch Oligomerisierung von Polyisocyanaten.

Zur Herstellung der in den erfindungsgemäßen 1K-PUR-Klebstoffen enthaltenen Polyisocyanatpräpolymeren werden daher polyfunktionelle aromatische oder aliphatische Isocyanate oder daraus hergestellte oligomerisierte Produkte mit NCO-Gruppen oder Gemische aus zwei oder mehr davon eingesetzt.

Unter dem Begriff "polyfunktionell" wird im Rahmen des vorliegenden Textes eine Funktionalität von mehr als 1,0 verstanden, beispielsweise eine Funktionalität von etwa 1,5 oder etwa 2, oder etwa 2,5 bis etwa 3,5, beispielsweise etwa 3, oder eine darüber liegende Funktionalität von beispielsweise etwa 4 oder etwa 5 oder mehr. Die Funktionalität muß dabei nicht unbedingt mit einer ganzen Zahl ausgedrückt werden, es sind auch nicht ganzzahlige Funktionalitäten möglich. Solche nicht ganzzahligen Funktionalitäten liegen

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 5 -

beispielsweise in Gemischen von Polyisocyanaten unterschiedlicher Funktionalität vor, wobei die Gesamtfunktionalität über die im Isocyanatgemisch vorliegende Gesamtzahl an Molekülen und die Gesamtzahl an Isocyanatgruppen, bezogen auf das Gesamte Gemisch, ermittelt wird.

Vorzugsweise enthalten geeignete polyfunktionelle Isocyanate im Mittel 2 bis höchstens etwa 5, vorzugsweise bis zu etwa 4 NCO-Gruppen.

Beispielsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Diisocyanate $Q(NCO)_2$ zur Herstellung der Polyisocyanatpräpolymeren eingesetzt, wobei Q für einen aliphatischen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls substituierten cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis etwa 15 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis etwa 15 Kohlenstoffatomen oder einen gegebenenfalls substituierten araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis etwa 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele für solche Diisocyanate sind Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat (HDI), Dodecamethyldiisocyanat, Dimerfertsäurediisocyanat, 1,4-Diisocyanato-cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylmethyl, 4,4'-Diisocyanato-dicyclohexylpropan-2,2, 2,4- oder 2,6-Diisocyanato-toluol (2,4- oder 2,6-TDI) oder deren Gemisch, 2,2'-, 2,4'- oder 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan (MDI), Tetramethylylyldiisocyanat (TMXDI), p-Xylyldiisocyanat, sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische. Besonders geeignet sind darüber hinaus auch Polymere Polyisocyanate wie Oligomer- oder Polymer-MDI sowie dessen Isomere und Homologe, insbesondere Gemische von 2,2'-, 2,4'- und 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan (MDI) oder Polyisocyanate wie sie durch Phosgenierung technischer Polyamingemische aus der Anilin-Formaldehyd-Kondensation erhältlich sind. Derartige Gemische weisen beispielsweise eine Funktionalität von etwa 2,0 bis etwa 5,0, insbesondere etwa 2,5 bis etwa 4,5, auf.

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 6 -

Es ist selbstverständlich auch möglich, die in der Polyurethanchemie an sich bekannten höherfunktionellen Polyisocyanate oder auch an sich bekannte modifizierte, beispielsweise Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate anteilig mit zu verwenden.

Beispielsweise seien als geeignete Isocyanate genannt Phenylisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat, hydriertes MDI (H_{12} MDI), 4,4'-Diphenyldimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyldiphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzylendiisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat, die Isomeren des Toluylendiisocyanats (TDI), gegebenenfalls in Mischung, 1-Methyl-2,4-diisocyanatocyclohexan, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-trimethylhexan, chlorierte und bromierte Diisocyanate, phosphorhaltige Diisocyanate, 4,4'-Diisocyanatophenylperfluorethan, Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Dicyclohexylmethandiisocyanat, Cyclohexan-1,4-diisocyanat, Ethylendiisocyanat, Phthalsäurebisisocyanatoethylester, ferner Polyisocyanate mit reaktionsfähigen Halogenatomen, wie 1-Chlormethylphenyl-2,4-diisocyanat, 1-Brommethylphenyl-2,6-diisocyanat, 3,3-Bis-chlormethylether-4,4'-diphenylendiisocyanat. Schwefelhaltige Polyisocyanate erhält man beispielsweise durch Umsetzung von 2 mol Hexamethylendiisocyanat mit 1 mol Thiodiglykol oder Dihydroxydihexylsulfid. Weitere wichtige Diisocyanate sind Trimethylhexamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobutan, 1,12-Diisocyanatododecan und Dimerfettsäurediisocyanat. Ebenfalls geeignet sind teilweise verkappte Polyisocyanate, welche die Bildung selbstvernetzender Polyurethane ermöglichen, z.B. dimeres Toluylendiisocyanat, oder mit beispielsweise Phenolen, tertiärem Butanol, Phthalimid, Caprolactam partiell oder vollständig umgesetzte Polyisocyanate.

In einer besonderen Ausführungsform enthält die Isocyanatkomponente zur Herstellung der erfindungsgemäßen IK-PUR-Klebstoffe anteilig Dimerfettsäurediisocyanat. Als Dimerfettsäure bezeichnet man ein Gemisch von überwiegend C_{36} -Dicarbonsäuren, das durch thermische oder katalytische Dimerisierung ungesättigter C_{18} -Monocarbonsäuren, wie Ölsäure, Tallölfettsäure oder Linolsäure, hergestellt wird. Derartige Dimerfettsäuren

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 7 -

sind dem Fachmann seit langem bekannt und kommerziell erhältlich. Die Dimerfettsäure läßt sich zu Dimerfettsäureisocyanaten umsetzen. Technisches Dimerfettsäurediisocyanat besitzt im Mittel mindestens zwei und in der Regel weniger als drei Isocyanatgruppen pro Molekül Dimerfettsäure.

Zur Herstellung von 1-K-PUR-Klebstoffen mit geringem Isocyanatgehalt bzw. den in einem solchen Klebstoff enthaltenen Polyisocyanatpräpolymeren eignen sich auch zu Isocyanuraten trimerisierte Diisocyanate, z.B. das Isocyanurat von HDI und IPDI. Die Trimerisierungsreaktion läuft bekanntlich in Gegenwart geeigneter Trimerisierungskatalysatoren ab (siehe z.B. Kunststoff-Handbuch, Bd.7, Polyurethane, Seite 108). Besonders vorteilhaft sind Gemische aus Cyclotrimerisaten aus aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanaten, insbesondere Mischtrimerisate daraus.

Für den gleichen Zweck eignen sich auch die höheren Homologen des MDI mit 3 und mehr Isocyanatgruppen pro Molekül (= Polymer-MDI), welche z.B. durch destillative Entfernung des difunktionellen Isocyanats aus dem technischen MDI (= Roh-MDI) erhältlich sind. Gleiches gilt für das sogenannte Tri-MDI, dem 3-funktionellen Homologen des MDI.

Als mengemäßige Hauptkomponente der Polyisocyanate können auch höhere Homologe des MDI (Polymer-MDI) oder aliphatische Polyisocyanate, insbesondere trimerisierte Diisocyanate und vor allem trimerisiertes HDI verwendet.

Es kann zweckmäßig sein, oligomerisierte NCO-endständige Addukte aus den oben genannten Isocyanaten und Polyolen, Polyaminen oder Aminoalkoholen einzusetzen, insbesondere Addukte von aromatischen Isocyanaten.

Die in den erfindungsgemäßen 1K-PUR-Klebstoffen enthaltenen Polyisocyanatpräpolymeren werden durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen, die mehr als eine gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige funktionelle Gruppen aufweisen, hergestellt. Vorzugsweise handelt es sich bei solchen Verbindungen um Polyole, d.h., um Verbindungen

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 8 -

mit mehr als einer OH-Gruppe, beispielsweise etwa 1,1, etwa 1,3, etwa 1,5, etwa 1,8 bis etwa 2,8, insbesondere etwa 1,9 bis etwa 2,2, insbesondere etwa 2,0 oder mehr als etwa 2,8, beispielsweise etwa 3, etwa 4 oder mehr OH-Gruppen.

Grundsätzlich eignen sich als Verbindungen die mehr als eine gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige funktionelle Gruppen aufweisen beispielsweise OH-Gruppen tragende Polyester, Polyether, Polyacetale, Polycarbonate, Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyvinylpolymere oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Derartige Verbindungen werden im weiteren Verlauf des vorliegenden Textes der Einfachheit halber als Polymerpolyole bezeichnet. Im weiteren Verlauf des Textes werden daher zur Herstellung von Polymerpolyolen geeignete Verbindungen beschrieben. Der Übersichtlichkeit halber werden die Verbindungen, soweit nichts anderes angegeben ist, als OH-Gruppen tragende Verbindungen dargestellt. Es ist jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebensogut möglich, entsprechende Verbindungen einzusetzen, die anstatt der in der weiteren Beschreibung dargestellten OH-Gruppe eine andere gegenüber NCO-Gruppen reaktive funktionelle Gruppe, beispielsweise eine Aminogruppe oder eine Carboxylgruppe, soweit eine entsprechende Verbindung existiert oder herstellbar ist.

Zur Bildung von Polymerpolyolen geeignete Polyester sind beispielsweise überwiegend lineare Polymere mit endständigen OH-Gruppen (Polyesterpolyole), bevorzugt solche mit zwei oder drei, insbesondere mit zwei OH-Endgruppen. Die Säurezahl solcher Polyesterpolyole ist in der Regel kleiner als etwa 10 und vorzugsweise kleiner als etwa 3. Zum Einsatz als Polymerpolyole im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignet, sind Polyester mit einem Molekulargewicht von etwa 1.000 bis etwa 50.000, beispielsweise etwa 2.000 bis etwa 15.000 oder etwa 2.500 bis etwa 5.000. So können beispielsweise Polyester verwendet werden, die durch Umsetzung von niedermolekularen Alkoholen, insbesondere von linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten, aliphatischen oder aromatischen Glykolen. Beispielsweise sind dies Diethylenglykol, 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol sowie die entsprechenden höheren Homologen, wie sie sich durch schrittweise Verlängerung der Kohlenstoffkette der genannten

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 9 -

Verbindungen bilden lassen sowie beispielsweise 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 1,4-Diethanolcyclohexan, 2-Methyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,4-butandiol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Methyl-diethanolamin oder aromatisch-aliphatische oder aromatisch-cycloaliphatische Diole mit 8 bis etwa 30 C-Atomen, wobei als aromatische Strukturen heterocyclische Ringsysteme oder vorzugsweise isocyclische Ringsysteme wie Naphthalin- oder insbesondere Benzolderivate wie Bisphenol A eingesetzt werden können, zweifach symmetrisch ethoxyliertes Bisphenol A, zweifach symmetrisch propoxyliertes Bisphenol A, höher ethoxylierte oder propoxylierte Bisphenol A-Derivate oder Bisphenol F-Derivate, die Hydrierungsprodukte der genannten Bisphenol-A- und Bisphenol-F-Derivate oder die Produkte der entsprechenden Umsetzung von einer Verbindung oder einem Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen mit einem Alkylenoxid mit zwei bis etwa 8 C-Atomen oder einem Gemisch aus zwei oder mehr solcher Alkylenoxide.

Geeignete Polyesterpolyole sind beispielsweise durch Polykondensation herstellbar. So können difunktionelle oder trifunktionelle Alkohole oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, mit Dicarbonsäuren oder Tricarbonsäuren oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, oder deren reaktiven Derivaten, zu Polyesterpolyolen kondensiert werden. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure und ihre höheren Homologen mit bis zu 44 C-Atomen, ferner ungesättigte Dicarbonsäuren wie Maleinsäure oder Fumarsäure sowie aromatische Dicarbonsäuren, insbesondere die isomeren Phthalsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure. Als Tricarbonsäuren sind beispielsweise Zitronensäure oder Trimellithsäure geeignet. Im Rahmen der Erfindung besonders geeignet sind Polyesterpolyole aus mindestens einer der genannten Dicarbonsäuren und Glycerin, welche einen Restgehalt an OH-Gruppen aufweisen. Besonders geeignete Alkohole sind Hexandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol oder Neopentylglykol oder Gemische aus zwei oder mehr davon. Besonders geeignete Säuren sind Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Adipinsäure oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 10 -

Weiterhin als Polyolkomponente zur Herstellung der Polyester einsetzbare Polyole sind beispielsweise Diethylenglykol oder höhere Polyethylenglykole mit einem Molekulargewicht (M_n) von etwa 100 bis etwa 22.000, beispielsweise etwa 200 bis etwa 15.000 oder etwa 300 bis etwa 10.000, insbesondere etwa 500 bis etwa 2.000.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Polymerpolyole einsetzbare Polyester umfassen insbesondere die Umsetzungsprodukte von polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Alkoholen (gegebenenfalls zusammen mit geringen Mengen an trifunktionellen Alkoholen) und polyfunktionellen, vorzugsweise difunktionellen Carbonsäuren. Anstatt freier Polycarbonsäuren können (sofern existent) auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester mit Alkoholen mit vorzugsweise 1 bis 8 C-Atomen eingesetzt werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatisch, cycloaliphatisch, aromatisch und/oder heterocyclisch sein. Sie können gegebenenfalls substituiert sein, beispielsweise durch Alkylgruppen, Alkenylgruppen, Ethergruppen oder Halogene. Als Polycarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellithsäure, Phthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Hexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrachlorphthalsäureanhydrid, Tetrabromphthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid, Glutarsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Dimerfettsäure oder Trimerfettsäure oder Gemische aus zwei oder mehr davon geeignet. Gegebenenfalls können untergeordnete Mengen an monofunktionellen Fettsäuren im Reaktionsgemisch vorhanden sein.

Entsprechende Polyester können beispielsweise Carboxylendgruppen aufweisen. Aus Lactonen, beispielsweise ϵ -Caprolacton oder Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise ω -Hydroxycapronsäure, erhältliche Polyester, können ebenfalls mindestens anteilsweise eingesetzt werden.

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 11 -

Zur Herstellung der Polyesterpolyole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren entsprechende Säurederivate wie Carbonsäureanhydride oder Carbonsäurechloride zu verwenden, sofern diese erhältlich sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 1,4-Diethanolcyclohexan und ethoxylierte oder propoxylierte Produkte des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) zur Herstellung der Polyesterpolyole eingesetzt. Je nach den gewünschten Eigenschaften der mit den entsprechenden Polymerpolyolen ausgestatteten Polyisocyanatpräpolymeren können die genannten Polyesterpolyole alleine oder als Mischung von zwei oder mehr der genannten Polyesterpolyole in verschiedenen Mengenverhältnissen zur Herstellung der Polyisocyanatpräpolymeren eingesetzt werden. Als Lactone für die Herstellung der Polyesterpolyole eignen sich zum Beispiel Dimethylpropiolacton, γ -Butyrolacton oder ϵ -Caprolacton.

Ebenfalls zum Einsatz als Polymerpolyole bei der Herstellung der obengenannten 1K-PUR-Klebstoffe geeignet sind Polyetherpolyole. Unter Polyetherpolyolen werden im wesentlichen lineare, im Sinne des oben gesagten endständige OH-Gruppen aufweisende Substanzen mit Etherbindungen verstanden. Geeignete Polyetherpolyole können beispielsweise durch Polymerisation von cyclischen Ethern wie Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Tetrahydrofuran oder durch Umsetzung eines Gemischs aus zwei oder mehr Alkylenoxiden mit 2 bis 12 C-Atomen im Alkylenrest mit einem Startermolekül, das zwei aktive Wasserstoffatome aufweist, hergestellt werden. Als Alkylenoxide eignen sich insbesondere Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Epichlorhydrin, 1,2-Butylenoxid oder 2,3-Butylenoxid oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Die Polymerisation verläuft in der Regel unter basischer Katalyse. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden als Polyether beispielsweise Polyalkylenglykole eingesetzt, wie sie durch Polymerisation von Ethylenoxid oder Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch mit C_{4-12} -Alkylenoxiden, erhältlich sind. Als Polyetherpolyole geeignet sind

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 12 -

beispielsweise Polyethylenglykole mit einem Anteil an C₃- oder C₄-Einheiten, oder beidem, wie sie durch Copolymerisation von Ethylenoxid mit Propylenoxid oder Butylenoxid oder deren Gemisch erhältlich sind.

Ebenso geeignet sind Polyether, die mittels Co-Zn-Cyanidkomplexe-Katalyse erhältlich sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Polyetherpolyole Polyalkylenglykole eingesetzt, die durch Addition von PO oder EO oder deren Gemisch an Dirole oder Triole mit primären, sekundären oder tertiären OH-Gruppen, oder Gemischen aus zwei oder mehr solcher Dirole oder Triole, als Startmoleküle hergestellt wurden.

Als Startmoleküle sind grundsätzlich Wasser oder alle mono- oder polyfunktionellen niedermolekularen Alkohole oder deren Gemische geeignet, vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch Polyalkylenglykole eingesetzt, die unter Verwendung eines zwei- oder dreiwertigen Alkohols, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Pentandiol, Hexandiol, Heptandiol, Octandiol sowie deren höheren Homologen, Neopentylglykol, Glyzerin, Trimethylolpropan, Triethylolpropan, Pentaerythrit, Glucose, Sorbit, Mannit oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon als Startmolekül, hergestellt wurden.

Die Polyalkylenglykole können einzeln, d. h. als Polyadditionsprodukt mit üblicherweise bei basisch katalysierten Additionen von Alkylenoxiden an Wasser oder andere Startermoleküle entstehenden Molekulargewichtsverteilungen eingesetzt werden. Es ist jedoch ebenfalls möglich, Gemische verschiedener Polyalkylenglykole mit unterschiedlichen Molekulargewichtsverteilungen zur Herstellung der Polyisocyanatpräpolymeren einzusetzen. Weiterhin ist es möglich Polyalkylenglykole einzusetzen, die durch Addition nur einer Alkylenoxidverbindung an ein Startermolekül entstehen. Es ist jedoch ebenfalls möglich Polyalkylenglykole einzusetzen, die durch Addition verschiedener Alkylenoxide erhältlich sind. Es kann sich dabei sowohl um Block-Copolymere als auch um statistische Copolymere handeln.

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 13 -

Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Polymerpolyole geeignet sind Polymerpolyole mit Ether und Estergruppen, wie sie sich durch Polykondensation von Polycarbonsäuren mit Polyethern erhalten lassen. Grundsätzlich eignen sich hierzu die oben genannten Polycarbonsäuren und Polyether.

Ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Polymerpolyole geeignet sind Polymerpolyole mit Ether und Estergruppen, wie sie durch Ringöffnung epoxidierten Ölen, beispielsweise von epoxidiertem Sojaöl, mit Mono oder Polyalkoholen erhältlich sind.

Weiterhin als Polyetherpolyole geeignet sind Polyamide mit OH-Endgruppen, wie sie sich durch Polykondensation von Polycarbonsäuren mit Polyaminen, insbesondere durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen, herstellen und mit OH-Endgruppen versehen lassen. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise die im Rahmen dieses Textes bereits erwähnten, zur Herstellung von Polyestern geeigneten Dicarbonsäuren, insbesondere die Dimerfettsäuren.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Polymerpolyole Polyetherpolyole eingesetzt. Besonders bevorzugt sind dabei Polyetherpolyole, die ein Molekulargewicht von mindestens etwa 500, vorzugsweise jedoch mindestens etwa 1000, beispielsweise etwa 1500 bis etwa 10.000 oder etwa 2000 bis etwa 5.000 aufweisen. Grundsätzlich eignen sich dabei im Sinne der vorliegenden Erfindung die oben beschriebenen Polyetherpolyole aus C_2 - C_4 -Alkylenoxiden, vorzugsweise werden jedoch Polyetherpolyole eingesetzt, die aus C_3 - C_5 -Alkylenoxiden, insbesondere aus Propylenoxid aufgebaut sind. Besonders im Sinne der vorliegenden Erfindung geeignet sind die von der Firma BASF vertriebenen Polyetherpolyole der Lupranol-Reihe, beispielsweise Lupranol 1000 oder Voranol P 2000 der Firma Dow Chemicals.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können als Polymerpolyole beispielsweise auch Polycarbonate eingesetzt werden. Dabei werden beispielsweise Polycarbonate eingesetzt, die im wesentlichen linear sind und über mindestens zwei, vorzugsweise endständige, OH-

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 14 -

Gruppen verfügen. Die Herstellung entsprechender Polycarbonatpolyole erfolgt beispielsweise durch Umsetzung eines der obengenannten difunktionellen Alkohole oder eines Gemischs aus zwei oder mehr solcher difunktioneller Alkohole mit Phosgen.

In Mengen von bis zu etwa 10 oder etwa 5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Masse der im Polyisocyanatpräpolymeren enthaltenen Polymerpolyole, können beispielsweise auch aliphatische Alkohole mit drei oder mehr funktionellen Gruppen und 3 bis etwa 15, vorzugsweise etwa 3 bis etwa 10 C-Atomen bei der Herstellung der Polymerpolyole eingesetzt werden. Entsprechend geeignete Verbindungen sind beispielsweise Trimethylolpropan, Triethylolpropan, Glyzerin, Pentaerythrit, Sorbit, Mannit und weitere Zuckeralkohole mit bis zu etwa 10 OH-Gruppen pro Molekül. Ebenfalls zur Herstellung der Polymerpolyole einsetzbar sind die entsprechenden Derivate der genannten Verbindungen, wie sie sich durch Umsetzung mit einem Alkylenoxid mit 2 bis etwa 4 C-Atomen oder einem Gemisch aus zwei oder mehr solcher Alkylenoxide erhalten lassen. Die genannten Verbindungen sind jeweils alleine oder auch als Gemische aus zwei oder mehr der genannten Verbindungen einsetzbar.

Zum Einsatz als Polymerpolyole geeignete Verbindungen der vorgenannten Verbindungsklassen können bereits in einem zum Einsatz als Polymerpolyol geeigneten Molekulargewichtsbereich vorliegen. Es ist jedoch ebenso gut möglich, Verbindungen der obengenannten Verbindungsklassen zur Herstellung von Polymerpolyole einzusetzen, die ein Molekulargewicht aufweisen, das unterhalb des zum Einsatz als Polymerpolyol geeigneten Molekulargewichts oder gewünschten Molekulargewichts im Sinne der vorliegenden Erfindung liegt. In diesem Fall ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung möglich, solche Verbindungen der obengenannten Verbindungsklassen durch Umsetzung mit entsprechenden difunktionellen Verbindungen bis zum Erreichen des erforderlichen oder gewünschten Molekulargewichts zu verlängern. Hierzu eignen sich beispielsweise Dicarbonsäuren, difunktionelle Epoxyverbindungen oder Diisocyanate, wobei in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung Diisocyanate eingesetzt werden.

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 15 -

Gegebenenfalls können während einer solchen Kettenverlängerung noch vergleichsweise niedermolekulare Diole vorliegen. Beispielsweise sind dies Diethylenglykol, 1,2-Ethandiol, 1,3-Propandiol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol, 1,10-Decandiol sowie die entsprechenden höheren Homologen, wie sie sich durch schrittweise Verlängerung der Kohlenstoffkette der genannten Verbindungen bilden lassen sowie beispielsweise 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,5, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 1,4-Dimethylolcyclohexan, 1,4-Diethanolcyclohexan, 2-Methyl-2-butyl-1,3-propandiol, 2,2-Dimethyl-1,4-butandiol, 1,4-Dimethylolcyclohexan, Hydroxypivalinsäurencopentylglykolester, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Methyl-diethanolamin oder aromatisch-aliphatische oder aromatisch-cycloaliphatische Diole mit 8 bis etwa 30 C-Atomen, wobei als aromatische Strukturen heterocyclische Ringsysteme oder vorzugsweise isocyclische Ringsysteme wie Naphthalin- oder insbesondere Benzolderivate wie Bisphenol A eingesetzt werden können.

Gegebenenfalls können bei einer solchen Kettenverlängerung noch niedermolekulare Aminoverbindungen vorliegen. Hierzu geeignet sind beispielsweise primäre Aminoverbindungen mit zwei bis etwa 20, beispielsweise 2 bis etwa 12 C-Atomen wie Ethylamin, n-Propylamin, i-Propylamin, n-Propylamin, sek.-Propylamin, tert.-Butylamin, 1-Aminoisobutan, substituierte Amine mit zwei bis etwa 20 C-Atomen wie 2-(N,N-Dimethylamino)-1-aminoethan, Aminomercaptane wie 1-Amino-2-mercaptoethan, aliphatische Aminoalkohole mit 2 bis etwa 20, vorzugsweise 2 bis etwa 12 C-Atomen, beispielsweise Methanolamin, 1-Amino-3,3-dimethyl-pentan-5-ol, 2-Aminohexan-2',2"-diethanolamin, 1-Amino-2,5-dimethylcyclohexan-4-ol, 2-Aminopropanol, 2-Aminobutanol, 3-Aminopropanol, 1-Amino-2-propanol, 2-Amino-2-methyl-1-propanol, 5-Aminopentanol, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexanol, 1-Amino-1-cyclopentan-methanol, 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol, aromatisch-aliphatische oder aromatisch-cycloaliphatische Aminoalkohole mit 6 bis etwa 20 C-Atomen, wobei als aromatische Strukturen heterocyclische Ringsysteme oder vorzugsweise isocyclische Ringsysteme wie Naphthalin- oder insbesondere Benzolderivate wie 2-Aminobenzylalkohol, 3-(Hydroxymethyl)anilin, 2-Amino-3-phenyl-1-propanol, 2-Amino-1-phenylethanol, 2-

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 16 -

Phenylglycinol oder 2-Amino-1-phenyl-1,3-propandiol oder Gemische aus zwei oder mehr solcher Verbindungen.

Die Herstellung der Polymerpolyole wird nach den üblichen Regeln der organischen Polymerchemie durchgeführt. Wenn als Polymerpolyol ein Polyester, ein Polyether, ein Polycarbonat, ein Polyacetal oder eine sonstige als Polymerpolyol einsetzbare Verbindung eingesetzt wird, so wird deren Herstellung nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden der Polymerchemie durchgeführt. Sollen verschiedene der genannten, als Polymerpolyole einsetzbaren Verbindungen miteinander aufgrund eines zu geringen Molekulargewichts der einzelnen Verbindungen verbunden werden, so geschieht dies, in Abhängigkeit von der zur Kettenverlängerung verwendeten difunktionellen Verbindung, ebenfalls nach den üblichen, in der organischen Chemie bekannten Regeln für die jeweiligen funktionellen Gruppen.

Anstelle von oder zusammen mit den oben genannten Alkoholen können auch mehrwertige primäre oder sekundäre Amine als Kettenbausteine eingesetzt werden, ebenso auch Aminocarbonsäuren und niedermolekulare Eiweißverbindungen. Konkret seien genannt: Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxybutylendiamin - und zwar sowohl die Homo- als auch die Copolymere auf Basis dieser Monomeren - mit Molekulargewichten bis zu 5 000 (Jeffamine) bzw. Glycin, Alanin, Valin, Leucin, Cystein, Cystin, Asparginsäure, Glutaminsäure, Tyrosin, Tryptophan, ϵ -Amino-capronsäure, 11-Amino-undecansäure, 4-Amino-buttersäure, Mono- und Di-amino-naphthoesäure. Der Anteil dieser Stoffe sollte weniger als 20, vorzugsweise weniger als etwa 10 Mol-% betragen, bezogen auf die zur Herstellung des Polyisocyanatpräpolymeren eingesetzten Polyole.

Zur Funktionalitätsbegrenzung der Polyisocyanatpräpolymeren können bis zu 30 % der NCO-Gruppen mit monofunktionellen Stoffen reagieren, insbesondere mit Mono-Alkoholen, - Aminen und - Carbonsäuren. Eine entsprechende Möglichkeit zur Funktionalitätsbegrenzung ist beispielsweise in der EP 0746 577 beschrieben.

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 17 -

Ein als Bestandteil eines erfindungsgemäßen 1K-PUR-Klebstoffs eingesetztes Polyisocyanatpräpolymere kann gegebenenfalls auch unter Verwendung eines tertiärenamins mit mindestens einer funktionellen Gruppe zum Einbau in die Polymerkette hergestellt werden, wobei ein derartiges Amin in die Polymerkette eingebaut wird. Dieses Amin enthält jedoch keine Polyether-Strukturen. Die Anzahl der funktionellen Gruppen eines solchen tertiärenamins beträgt vorzugsweise 2. Es sind aber auch 3 oder 1 funktionellen Gruppen pro tertiärem Amin möglich.

Geeignete tertiäre Amine weisen beispielsweise als funktionelle Gruppen -OH, -SH, -COOH, -NCO, -NH₂ oder -NHR oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon auf, wobei R für eine Alkylgruppe mit 1 bis 25 C-Atomen steht. Vorzugsweise werden Hydroxylgruppen-haltige Amine eingesetzt. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Dimethyldiaminoethan, N-Methyldiethanolamin, N,N-dimethyl-2-(2-Dimethylaminoethoxy-)ethanol, N,N,N-Trimethyl-N-hydroxyethyl-diaminoethan-bisaminoethylether, N,N-Bis-(3-dimethylaminopropyl-)N-isopropanolamin, Tetramethyliminobispropylamin oder N-(3-Dimethylaminopropyl-)N,N-diisopropanolamin oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Geeignete tertiäre Amine können bei der Herstellung der im erfindungsgemäßen 1K-PUR-Klebstoff enthaltenen Polyisocyanatpräpolymeren in einer Menge von 0 bis 10, beispielsweise 0,1 bis 5 oder etwa 0,5 bis etwa 3 g pro 100 g Präpolymerem eingesetzt werden.

Ein zum Einsatz in einem erfindungsgemäßen Klebstoff geeignetes Polyisocyanatpräpolymere weist ein Molekulargewicht von mindestens etwa 500, vorzugsweise jedoch mindestens etwa 1000 auf. Besonders geeignet sind Polyisocyanatpräpolymere mit einem Molekulargewicht von mindestens etwa 2000. Die Obergrenze des Molekulargewichts wird im wesentlichen nur durch die Handhabbarkeit des Klebstoffs bestimmt, der Klebstoff muß zumindest streichfähig, vorzugsweise pastös oder insbesondere flüssig sein. Dies kann gegebenenfalls durch Verwendung von Plastifizierern oder Lösemitteln erreicht werden, im Rahmen einer bevorzugten

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 18 -

Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäßen Klebstoffe jedoch keine Lösemittel.

Es ist daher erfindungsgemäß bevorzugt, wenn ein zum Einsatz in einem erfindungsgemäßen Klebstoff geeignetes Polyisocyanatpräpolymere eine Brookfield Viskosität in einem Bereich von etwa 500 bis etwa 100.000 mPas, beispielsweise etwa 1.000 bis etwa 20.000 mPas oder etwa 2.000 bis etwa 10.000 mPas aufweist (gemessen mit Brookfield Digital Viscometer RVTDV-II, Spindel 2, 20 U/min nach EN ISO 2555).

Neben mindestens einem Polyisocyanatpräpolymeren enthält ein erfindungsgemäßer IK-Polyurethanklebstoff zweckmäßigerweise noch mindestens einen nicht einbaubaren Katalysator. Als Katalysatoren eignen sich beispielsweise tertiäre Amine, die nicht in die Präpolymerkette eingebaut werden wie Diazabicyclooctan(Dabco), Triethylamin, Dimethylbenzylamin (Desmorapid DB, BAYER), Bis-dimethylaminoethylether (Calalyst A I, UCC), Tetramethylguanidin, Bis-dimethylaminomethyl-phenol, 2,2'-Dimorpholinodiethylether, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, Bis-(2-dimethylaminoethyl)ether, N,N-Dimethylpiperazin, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorborane, Tacat DP-914 (Texaco Chemical), JeffcatTM, N,N,N,N-Tetramethylbutan-1,3-diamin, N,N,N,N-Tetramethylpropan-1,3-diamin oder N,N,N,N-Tetramethylhexan-1,6-diamin oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Die Katalysatoren können auch in oligomerisierter oder polymerisierter Form vorliegen, z.B. als N-methyliertes Polyethylenimin.

Als Katalysatoren geeignet sind darüber hinaus 1-Methylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Allylimidazol, 1-Phenylimidazol, 1,2,4,5-Tetramethylimidazol, 1(3-Aminopropyl)imidazol, Pyrimidazol, 4-Dimethylamino-pyridin, 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Morpholino-pyridin, 4-Methylpyridin oder N-Dodecyl-2-Methyl-imidazol oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 19 -

Neben oder anstatt der tertiären Amine können auch metallorganische Verbindungen wie Organozinnverbindungen von Carbonsäuren, starke Basen wie Alkalihydroxide, -alkoholate und -phenolate, z.B. Di-n-Octyl-zinn-mercaptid, Dibutylzinnmaleat, -diacetat, -dilaurat, -dichlorid, -bisdodecylmercaptid, Zinn-II-acetat, -ethylhexoat und -diethylhexoat oder Blei-phenyl-ethyl-dithiocarbaminat in einem erfindungsgemäßen 1K-PUR-Klebstoff enthalten sein.

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält ein erfindungsgemäßer 1K-PUR-Klebstoff als Katalysator 2,2'-Dimorpholinodiethylether, 2-(2-Dimethylaminoethoxy)ethanol, 2-Dimethylaminoethyl-3-dimethylaminopropylether, Bis-(2-dimethylaminoethyl)ether, N,N-Dimethylpiperazin, N-(2-hydroxyethoxyethyl)-2-azanorborane, Tacar DP-914 (Texaco Chemical), JeffcatTM, N,N,N,N-Tetramethylbutan-1,3-diamin, N,N,N,N-Tetramethylpropan-1,3-diamin oder N,N,N,N-Tetramethylhexan-1,6-diamin oder Gemische aus zwei oder mehr davon, insbesondere 2,2'-Dimorpholinodiethylether.

Neben einem oder mehreren Polyisocyanatpräpolymeren und vorzugsweise einem oder mehreren Katalysatoren enthält ein erfindungsgemäßer 1K-PUR-Klebstoff zwingend noch mindestens ein 2 bis 4, vorzugsweise 3 OH-Gruppen aufweisendes Aminopolyetherpolyol mit einem Molverhältnis von Ethergruppen zu Aminostickstoffatomen von etwa 7 bis etwa 30, insbesondere etwa 9 bis etwa 25 oder etwa 11 bis etwa 20. Die Reaktivität der Aminopolyetherpolyole kann durch Umsetzung der OH-Gruppen mehr oder weniger vollständig herabgesetzt sein, z.B. durch Veresterung oder Veretherung. Bevorzugt werden jedoch Aminopolyetherpolyole eingesetzt.

Der Begriff „enthalten“ ist dabei im Hinblick auf das Aminopolyetherpolyol dahingehend auszulegen, daß das Aminopolyetherpolyol oder ein Gemisch aus zwei oder mehr geeigneten Aminopolyetherpolyolen in die Polymerkette des Polyisocyanatpräpolymeren eingebunden vorliegt.

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 20 -

Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Aminopolyetherpolyole als Bestandteil der erfindungsgemäßen 1K-PUR-Klebstoffe eingesetzt, die nur einen Aminostickstoff pro Molekül aufweisen.

Als Aminopolyetherpolyole eignen sich daher grundsätzlich alle Aminopolyetherpolyole wie sie beispielsweise durch Umsetzung eines 3 OH-Gruppen tragenden tertiärenamins mit Alkylenoxiden unter geeigneten Bedingungen, beispielsweise unter den oben im Zusammenhang mit der Herstellung von Polyetherpolyolen beschriebenen Reaktionsbedingungen herstellen lassen. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden als Bestandteil des erfindungsgemäßen 1K-PUR-Klebstoffs Aminopolyetherpolyole eingesetzt, die durch Umsetzung von Trialkanolaminen der allgemeinen Formel $N(-R^1-OH)_3$, worin die Reste R^1 jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylenrest mit 1 bis 22, insbesondere 2 bis 5 C-Atomen stehen, erhältlich sind.

Besonders geeignet sind dabei Aminopolyetherpolyole auf der Basis von Trialkanolaminen der allgemeinen Formel $N(-R^1-OH)_3$, worin die Reste R^1 jeweils unabhängig voneinander für lineare, gesättigte Alkylenreste mit 2 bis 4 C-Atomen (Ethylen, n-Propylen oder n-Butylen) stehen. Im Rahmen einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält ein erfindungsgemäßer 1K-PUR-Klebstoff mindestens ein Aminopolyetherpolyol auf Basis von Triethanolamin oder Tripropanolamin.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Aminopolyetherpolyole weisen Ethergruppen auf, wobei das Gesamtverhältnis von Ethergruppen ($R-O-R$) zu Aminostickstoffatomen pro Molekül in einem Aminopolyetherpolyol etwa 7 bis etwa 30, insbesondere etwa 9 bis etwa 25 oder etwa 11 bis etwa 20 oder etwa 11 bis etwa 15, beispielsweise etwa 12 bis etwa 19 oder etwa 13 bis etwa 18 oder etwa 14 bis etwa 17 oder etwa 15 bis etwa 16 beträgt. Die Ethergruppen werden beispielsweise durch Umsetzung eines Trialkanolamins mit cyclischen Ethern erzeugt. Vorzugsweise werden dabei cyclische Ether mit 2 bis etwa 6 C-Atomen, insbesondere Alkylenoxide mit 2 bis etwa 4 C-Atomen, beispielsweise Ethylenoxid oder Propylenoxid, eingesetzt.

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 21 -

Ein im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbares Aminopolyetherpolyol kann Ethergruppen aufweisen, die aus der Umsetzung mit nur einer Sorte cyclische Ether stammen. Es ist jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenso möglich Aminopolyetherpolyole einzusetzen, deren Ethergruppen aus der Umsetzung mit zwei oder mehr Sorten cyclischer Ether stammen. Eine solche Umsetzung kann dabei alternierend, blockweise oder statistisch erfolgt sein.

Besonders bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Aminopolyetherpolyole wie sie sich durch Umsetzung eines Trialkanolamins, insbesondere durch Umsetzung von Triethanolamin oder Tripropanolamin mit Ethylenoxid oder Propylenoxid oder deren Gemisch ergeben.

Es hat sich für die erfindungsgemäßen Klebstoffe als vorteilhaft herausgestellt, wenn der Gehalt an Alkalimetallionen unterhalb einer bestimmten Grenze, beispielsweise unterhalb von etwa 20 ppm, vorzugsweise unterhalb von etwa 10 ppm, beispielsweise unterhalb von etwa 5 ppm, bezogen auf das Polyisocyanatpräpolymere oder die Polyisocyanatpräpolymeren, liegt.

Ein erfindungsgemäßer Klebstoff enthält das Polyisocyanatpräpolymere oder das Gemisch aus zwei oder mehr solcher Polyisocyanatpräpolymeren in einer Menge von etwa 80 bis etwa 99,7 Gew.-%, insbesondere etwa 88 bis etwa 99,6 Gew.-%, beispielsweise etwa 91 bis etwa 95 Gew.-%:

Der Anteil an Katalysator oder Katalysatoren am erfindungsgemäßen Klebstoff liegt im Bereich von 0 bis etwa 8 Gew.-%, beispielsweise etwa 0,2 bis etwa 7 Gew.-%.

Der Anteil an Aminopolyetherpolyol oder Aminopolyetherpolyolen am erfindungsgemäßen Klebstoff beträgt etwa 0,2 bis etwa 4 Gew.-%, insbesondere etwa 0,5 bis etwa 2 Gew.-%.

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 22 -

Das Verhältnis des vorteilhafterweise eingesetzten Katalysators zum Aminopolyetherpolyol beträgt beispielsweise etwa 20:1 bis etwa 1:10, beispielsweise etwa 20:1 bis etwa 1:3 oder etwa 10:1 bis etwa 1,6:1.

Darüber hinaus kann der erfindungsgemäße Klebstoff auch noch übliche Additive enthalten, wie z. B. Füllstoffe wie Kreide, mineralische Silikate, beispielsweise Schichtsilikate, Kunststoffe, Hohlkugeln, Kieselsäuren, Füllstoff-Fasern, Pigmente, Entschäumer, Haftvermittler, Weichmacher, Alterungsschutzmittel und CO₂-absorbierende bzw. adsorbierende Zusatzstoffe, z. B. Molekularsiebe und Kieselgel. Es können aber auch Stoffe hinzugefügt werden, die mit dem CO₂ chemisch reagieren, z.B. CaO.

Der erfindungsgemäße Klebstoff hat bei Verarbeitungstemperatur eine Viskosität von etwa 500 bis etwa 100.000 mPas, beispielsweise etwa 1.000 bis etwa 20.000 mPas oder etwa 2.000 bis etwa 10.000 mPas aufweist (gemessen mit Brookfield Digital Viscometer RVTDV-II, Spindel 2, 20 U/min nach EN ISO 2555). Die Viskosität ändert sich bei Lagerung nur unwesentlich, d.h. der Klebstoff ist dann noch brauchbar. Konkret ändert sich die Viskosität innerhalb von 3 Monaten bei 40 °C unter Feuchtigkeitsausschluß allenfalls im Bereich von maximal +250 %, insbesondere von maximal +100 %, bezogen auf die Ausgangsviskosität. Die Viskosität wird wie oben angegeben mit einem Brookfield-Viskosimeter bestimmt.

Der erfindungsgemäße Klebstoff weist NCO-Gruppen in solchen Mengen auf, daß sich nach dem Auftrag des Klebstoffs auf ein Substrat eine merkliche Verfestigung ergibt. Zweckmäßigerweise sollte der NCO-Gehalt in einem Bereich von etwa 1 bis etwa 20 g NCO pro 100 g Klebstoff, insbesondere bei etwa 5 bis etwa 19 oder etwa 3 bis etwa 15 oder etwa 8 bis etwa 13, beispielsweise etwa 10 bis etwa 12 g/100g Klebstoff (Gew.-%) liegen. Der NCO-Gehalt wird nach DIN EN 1242 (entspricht BS EN 1242) bestimmt.

Die Herstellung des in einem erfindungsgemäßen Klebstoff enthaltenen Polyisocyanatpräpolymeren kann sowohl in einem einstufigen als auch in einem

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 23 -

mehrstufigen Verfahren erfolgen, wobei die allgemein üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahrensbedingungen zur Herstellung von NCO-Präpolymeren eingehalten werden.

Beim bevorzugten einstufigen Verfahren werden beispielsweise zunächst alle Ausgangsstoffe, gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösemittels und vorzugsweise unter inerten Bedingungen, beispielsweise unter Schutzgas, bei einem Wassergehalt von weniger als etwa 0,5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als etwa 0,1 Gew.-%, gemischt. Die Mischung wird auf etwa 40 bis etwa 110°C, insbesondere auf etwa 60 bis etwa 98°C für einen Zeitraum von etwa 0,1 bis etwa 3, insbesondere etwa 0,5 bis etwa 2 Stunden erhitzt. Die Reaktionszeit zur Herstellung des Polyisocyanatpräpolymeren oder des gesamten Klebstoffs kann durch Zugabe von Katalysatoren verkürzt werden. Als Katalysatoren sind beispielsweise die oben genannten tertiäre Amine oder metallorganische Katalysatoren geeignet. Beispielsweise sind dies Triethylamin, Dimethylbenzylamin, Bis-dimethylamino-ethylether und Bis-methylaminomethylphenol. Besonders zur Herstellung des Polyisocyanatpräpolymeren geeignet sind beispielsweise 1-Methylimidazol, 1-Methyl-1-vinylimidazol, 1-Allylimidazol, 1-Phenylimidazol, 1,2,4,5-Tetramethylimidazol, 1-(3-Aminopropyl)imidazol, Pyrimidazol, 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), 4-Pyrrolidinopyridin, 4-Morpholinopyridin und 4-Methylpyridin oder metallorganische Verbindungen wie Eisen-, Titan- oder Zinnverbindungen, insbesondere die 1,3-Dicarbonylverbindungen des Eisens oder des 2- bzw. 4-wertigen Zinns, insbesondere die Sn(II)-Carboxylate bzw. die Dialkyl-Sn-(IV)-Dicarboxylate oder die entsprechenden Dialkoxylate, beispielsweise Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat, Dioctylzinndiacetat, Dibutylzinnmaleat, Zinn(II)octoat, Zinn(II)phenolat oder die Acetyl-acetonate des 2- bzw. 4-wertigen Zinns.

Grundsätzlich ist die Reihenfolge der Zugabe der einzelnen Komponenten beliebig. So kann beispielsweise das Aminopolyetherpolyol getrennt von den Polymerpolyolen und gegebenenfalls weiteren Polyolen mit Polyisocyanaten versetzt werden, es kann den Polymerpolyolen und gegebenenfalls weiteren Polyolen jedoch auch bereits vor der Reaktion mit den Isocyanaten direkt zugegeben werden. Ebenso ist es möglich, das

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 24 -

Aminopolyetherpolyol oder das Gemisch aus zwei oder mehr davon dem Polyisocyanatpräpolymeren erst nach dessen Herstellung zuzugeben.

Der erfindungsgemäße Klebstoff weist beispielsweise die folgenden Vorteile auf:

1. Er härtet bei dünnem Auftrag sehr schnell aus, z. B. an Holz bei Raumtemperatur (20 °C) in ca. 0,5 bis weniger als 5 Minuten.
2. Trotz der schnellen Aushärtung ist der Klebstoff ausreichend lagerstabil, d. h. er verändert seine Viskosität vorzugsweise maximal um bis +100 %, insbesondere maximal bis zu +50%, wenn er 3 Monate bei 40 °C unter Ausschluß von Feuchtigkeit gelagert wird. Das gilt auch bei Verwendung von aromatischen Polyisocyanaten.
3. Die physikalischen Eigenschaften des Klebstoffes werden durch den Zusatz des Aminopolyetherpolyols praktisch nicht negativ verändert. Das gilt insbesondere für die Rheologie.
4. Der Klebstoff ist universell einsetzbar, da er auf vielen Substraten haftet.
5. Der Klebstoff ist lange verarbeitbar und weist eine hohe Wärme und Wasserfestigkeit auf.
6. Die Abbindezeit wird verkürzt, bezogen auf die offene Zeit. So liegt das Verhältnis der Preßzeit, bezogen auf die offene Zeit, im wesentlichen unter 4,0 und nicht bei ca. 5,0.
7. Die Festigkeiten werden durch den Einbau der tertiären Aminopolyetherpolyole praktisch nicht verändert.

Bei zusätzlicher Verwendung eines nicht eingebauten Katalysators wird die Abbindezeit auch absolut verringert, z.B. unter 5 oder gar unter 3 Minuten.

Aufgrund der obigen Vorteile ergeben sich für den erfindungsgemäßen 1-K-PUR-Klebstoff Verwendungsmöglichkeiten als Klebstoff, insbesondere als Holzklebstoff, als Beschichtungsmasse oder Dichtstoff, insbesondere als Vielzweck-Klebstoff (Haushalts-Klebstoff), Montage-Klebstoff, Konstruktions-Klebstoff, Papier- und Verpackungs-Klebstoff, Folienkaschierklebstoff oder Schmelzklebstoff.

Die Erfindung wird nachfolgend durch Beispiele näher erläutert.

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 25 -

Beispiele:**1. Herstellung eines nicht erfindungsgemäßen Polyisocyanatpräpolymeren**

46,95 Gewichtsteile Lupranol 1000 (Polypropylenglykol, Fa. BASF), OH-Zahl 56, Molekulargewicht 2000 wurden bei 70 °C und 15 mbar in einem evakuierbaren, beheizbaren und kühlbaren PC-Labordissolver unter Rühren bis auf einen Wassergehalt von weniger als 400 ppm entwässert. Nach Abkühlen des entwässerten Polyols auf 30 °C wurden 23 Gewichtsteile Desmodur 44 M (4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, NCO-Gehalt 33 %, Fa. Bayer) und 23 Gewichtsteile Desmodur VKS 20 F (4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit polymeren Anteilen, NCO-Gehalt 30,5 %, Fa. Bayer) zugegeben. Das so erhaltene Reaktionsgemisch wurde unter Schutzgas und Rühren auf 60 °C erhitzt und mit 0,05 Gewichtsteilen Dibutylzinndilaurat versetzt. Während der Reaktion zum Präpolymeren stieg die Temperatur im Reaktionsgemisch auf etwa 95 °C an. Es wurde dann bei etwa 85 °C solange weitergerührt, bis die zu erwartende theoretische NCO-Zahl innerhalb einer Grenze von etwa 0,5 % erreicht wurde. Anschließend wurde das erhaltene Präpolymere unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt.

2. Ermittlung eines geeigneten Katalysatorgehalts für einen nicht erfindungsgemäßen Klebstoff

Das unter 1. erhaltene, nicht erfindungsgemäße Präpolymere wurde mit verschiedenen Mengen an Katalysator versetzt, homogenisiert und anschließend die offene Zeit, die Preßzeit und die Lagerstabilität bestimmt. Die eingesetzten Katalysatormengen und die erhaltenen Ergebnisse sind der nachfolgenden Tabelle 1 zu entnehmen (Mengenangaben in Gewichtsteilen, Zeitangaben in Minuten).

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 26 -

Tabelle 1

Formulierung	A1	B1	C1	D1	E1
Präpolymere	93	93	93	93	93
DMDEE ¹	0,5	1	2	6	8
Offene Zeit	7	4	2,5	1	0,95
Preßzeit	35	15	10	5,1	5,0
Lagerstabilität	+	+	+	+	-

¹: Dimorpholinodiethylether-2,2' (Hersteller: Fa. Air Products)

Die Beispiele zeigen, daß im vorliegenden nicht erfindungsgemäßen Fall die Reaktivität bei einer Menge von etwa 6 Gewichtsteilen DMDEE den Beginn eines Plateaus erreicht hat und durch die Zugabe weiterer Katalysatormengen nur noch unwesentlich erhöht werden kann. Eine weitere Erhöhung der Katalysatormenge über den Beginn des Plateaus hinaus führt darüber hinaus zu einer Verringerung der Lagerstabilität (siehe Formulierung E1).

3. Herstellung eines erfindungsgemäßen Klebstoffs

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei zusätzlich zu Lupranol 1000 (Polypropylenglykol, Fa. BASF), OH-Zahl 56, Molekulargewicht 2000 noch ein Aminopolyetherpolyol auf Basis von Triethanolamin und 17 Mol EO (OHZ = 150) in den in der nachfolgenden Tabelle 2 angegebenen Mengen zugegeben wurde.

4. Überprüfung der offenen Zeit und der Preßzeit des Klebstoffs bei Zugabe der erfindungsgemäßen Aminopolyetherpolyole

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 27 -

Gemäß der nachfolgenden Tabelle 2 wurden die Rezepturen A2 bis F2 hergestellt und auf offene Zeit, Preßzeit und Lagerstabilität hin überprüft. Die Ergebnisse sind ebenfalls der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2

Formulierung	A2	B2	C2	D2	E2	F2
Präpolymere	99	99	99	97	95	94
Gehalt an Aminopoly- etherpolyol	6	6	6	4	2	1
DMDEE	-	1	6	6	6	6
Offene Zeit	8	3,5	0,9	0,92	0,97	1
Preßzeit	20	12	4,9	3,8	3,0	2,5
Lagerstabilität	+	+	-	-	+	+

In der nachfolgenden Tabelle 3 werden die Eigenschaften der Rezepturen F2 und D1 gegenüberstellend verglichen.

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 28 -

Tabelle 3

Beispiel	F2 (erfindungsgemäß)	D1
Prüfung		
Offene Zeit	1 Minute	1 Minute
Preßzeit	2,5 Minuten	5,1 Minuten
Viskosität	4750 mPas	5000 mPas
Watt 91	8,4 N/mm ²	8,4 N/mm ²
EN 204 D1	14,2 N/mm ²	13,9 N/mm ²
EN 204 D2	12,3 N/mm ²	12,0 N/mm ²
EN 204 D3	5,7 N/mm ²	5,5 N/mm ²
EN 204 D4	5,2 N/mm ²	5,2 N/mm ²
Lagerstabilität	+	+

Aus dem Vergleich geht hervor, daß die erfindungsgemäße Zusammensetzung bei identischer offener Zeit eine deutlich verringerte Preßzeit benötigt. Die Festigkeiten sind praktisch gleich.

Sollwerte und Lagerungsfolge nach der die Werte für EN 204 D1 bis D4 ermittelt wurden:

EN 204 D1	soll > 10 N/mm ²	Trockenbindefestigkeit	Lagerungsfolge 1
EN 204 D2	soll \geq 8 N/mm ²	Naßbindefestigkeit	Lagerungsfolge 2
EN 204 D3	soll \geq 2 N/mm ²	Naßbindefestigkeit	Lagerungsfolge 3
EN 204 D4	soll \geq 4 N/mm ²	Naßbindefestigkeit	Lagerungsfolge 5

Es wurde an einer elektronischen Zerreißmaschine (Instron Modell 4302, 10 kN) geprüft.

5. Beschreibung der Prüfmethoden

Wassergehalt: nach Karl Fischer, Angaben in ppm

NCO-Gehalt: Bestimmung des NCO-Gehalts nach DIN EN 1242

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 29 -

Viskosität: Bestimmung nach Brookfield Digital Viscometer RTVDV II bei 23 °C,
Angabe in mPas

Bestimmung der offenen Zeit:

Die Messung erfolgte an konditionierter, ungedämpfter massiver Buche (*Fagus sylvatica*, 400 x 125 x 5 mm) mit einer Holzfeuchte von 8 bis 10 % und einem Klebstoffauftrag von 200 µm. Die Messung wurde unter konstanten klimatischen Bedingungen bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchte durchgeführt. Der zu prüfende, bei 23 °C gelagerte Klebstoff wurde mit einer Spirals rakel aufgetragen. Es wurde die Zeit festgehalten innerhalb derer sich eine Haut auf dem Klebstoff bildet.

Bestimmung der Preßzeit:

Die Prüfkörper aus ungedämpfter massiver Buche (*Fagus sylvatica*, 125 x 20 x 5 mm) wurden für einen Monat unter konstanten klimatischen Bedingungen (23 °C, 50 % relative Luftfeuchte) gelagert, um eine identische Ausgleichsholzfeuchtigkeit (ca. 8 %) zu ermöglichen. Eine Seite der zu verklebenden Prüfkörper wurde mit einer Spirals rakel mit einer 200 µm Klebstoffschicht beaufschlagt und sofort mit dem zweiten Prüfkörper gefügt und mit einem Preßdruck von 0,35 N/mm² verpreßt. Die Prüfung wurde mit ansteigender Preßzeit so lange wiederholt, bis im Zugversuch ein Mindestfestigkeitswert von 3 N/mm² erreicht wurde. Die Vorschubgeschwindigkeit der Zerreißmaschine betrug 50 mm/min. Die zum Erreichen eines Festigkeitswerts von 3 N/mm² benötigte Preßzeit wurde festgehalten.

Bestimmung der Wärmefestigkeit nach Watt 91:

Mit dem zu prüfenden Klebstoff wurden Prüfkörper nach DIN EN 205 hergestellt. Anschließend wurden die Prüfkörper in Anlehnung an DIN EN 204 D1, Lagerungsfolge 1, im Zugscherversuch geprüft. Abweichend von der DIN EN 204 D1 wurden die Prüfkörper nicht bei Raumtemperatur sondern in der Wärme überprüft. Dazu wurden die Prüfkörper für 1h bei 80 °C im Umlufttrockenschrank gelagert und innerhalb von 10 s nach der Entnahme in einer elektronischen Zerreißmaschine (Instron) zerrissen. Die

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 30 -

Vorschubgeschwindigkeit der Zerreißmaschine betrug 50 mm/min. Angabe: Kraft [N/mm²].

Bestimmung der Wasserfestigkeit:

DIN EN 204 vom Oktober 1991. Angabe: Kraft [N/mm²].

Prüfung der Lagerstabilität:

Der zu prüfende Klebstoff wurde in einer 250 ml Glasflasche mit einem wasserdampfundurchlässigen Verschuß bei $40 \pm 1^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 3 Monaten gelagert. Nach dieser Zeit erfolgte eine Überprüfung der Viskosität. Die Lagerstabilität gilt als gut (+), wenn die Endviskosität nach der Lagerzeit um einen Faktor 2,5 oder weniger höher liegt als die Viskosität zu Beginn der Lagerzeit.

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 31 -

Patentansprüche

1. 1K-Polyurethanklebstoff mindestens enthaltend ein Polyisocyanatpräpolymere und mindestens ein Aminopolyetherpolyol, wobei das molare Verhältnis von Ethergruppen zu Aminostickstoff im Aminopolyetherpolyol 7 bis 30 beträgt.
2. Klebstoff gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Gehalt an Alkalimetallionen von weniger als 20 ppm aufweist.
3. Klebstoff gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens 88 Gew.-% an Polyisocyanatpräpolymeren enthält.
4. Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanatpräpolymere einen NCO-Gehalt von 4 bis 17 Gew.-% aufweist.
5. Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß er einen Gehalt an Aminopolyetherpolyol oder Aminopolyetherpolyolen von 0,2 bis 4 Gew.-% aufweist.
6. Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er neben dem Aminopolyetherpolyol mindestens einen weiteren nicht einbaubaren Katalysator enthält, und zwar vorzugsweise im Verhältnis von Katalysator oder Katalysatoren zu Aminopolyetherpolyol oder Aminopolyetherpolyolen von 20:1 bis 1:3.
7. Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß er als Aminopolyetherpolyol ein Aminopolyetherpolyol auf Basis von Triethanolamin oder Tripropanolamin enthält.
8. Klebstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß er als Katalysator mindestens 2,2'-Dimorpholinodiethylether enthält.

WO 03/016368

PCT/EP02/09049

- 32 -

9. Verfahren zur Herstellung eines Klebstoffes gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem ein Polyisocyanatpräpolymere mit mindestens einem Aminopolyetherpolyol vermischt wird oder ein Polyisocyanatpräpolymere in Gegenwart mindestens eines Aminopolyetherpolyols hergestellt wird, wobei neben dem Aminopolyetherpolyol vorzugsweise mindestens ein weiterer Katalysator verwendet werden kann.
10. Verwendung eines Klebstoffes nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder eines nach Anspruch 9 hergestellten Klebstoffs als Klebstoff, Beschichtungsmasse oder Dichtstoff, insbesondere als Vielzweck-Klebstoff (Haushalts-Klebstoff), Montage-Klebstoff, Konstruktions-Klebstoff, Papier- und Verpackungs-Klebstoff, Folienkaschierklebstoff oder Schmelzklebstoff.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/09049

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/12 C08G18/10 C08G18/48 C09J175/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 426 487 A (KÖNIG ET AL) 17 January 1984 (1984-01-17) column 2, line 13 -column 5, line 68; claims 1-3; examples	1, 3, 4, 6, 7
X	WO 00 44847 A (HUNTSMAN ICI CHEMICALS) 3 August 2000 (2000-08-03) page 2, line 24 -page 7, line 18; claims 1-11; examples	1, 8
A	DE 196 46 879 A (HENKEL) 28 May 1997 (1997-05-28) page 2, line 21 -page 4, line 14; claims 1-10	1



Further documents are listed in the continuation of box C



Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) of which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 November 2002

Date of mailing of the international search report

20/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5818 Patentzen 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl
Fac (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 02/09049

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4426487	A	17-01-1984	DE 3139967 A1	28-04-1983
			DE 3270648 D1	22-05-1986
			EP 0076956 A1	20-04-1983
			JP 58071948 A-	28-04-1983
WO 0044847	A	03-08-2000	AU 2662100 A	18-08-2000
			BR 0007755 A	13-11-2001
			WO 0044847 A1	03-08-2000
			EP 1161509 A1	12-12-2001
DE 19646879	A	28-05-1997	DE 19646879 A1	28-05-1997
			CA 2238412 A1	29-05-1997
			WO 9719122 A1	29-05-1997
			EP 0862592 A1	09-09-1998
			JP 2000501128 T	02-02-2000

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT.

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09049

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G18/12 C08G18/10 C08G18/48 C09J175/12

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfsatz (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 7 C08G C09J

Researchierter aber nicht zum Mindestprüfsatz gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Bez. Anspruch Nr.
X	US 4 426 487 A (KÖNIG ET AL) 17. Januar 1984 (1984-01-17) Spalte 2, Zeile 13 - Spalte 5, Zeile 68; Ansprüche 1-3; Beispiele	1,3,4,6, 7
X	WO 00 44847 A (HUNTSMAN ICI CHEMICALS) 3. August 2000 (2000-08-03) Seite 2, Zeile 24 - Seite 7, Zeile 18; Ansprüche 1-11; Beispiele	1,8
A	DE 196 46 879 A (HENKEL) 28. Mai 1997 (1997-05-28) Seite 2, Zeile 21 - Seite 4, Zeile 14; Ansprüche 1-10	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder das aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgestellt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsgemäßer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsgemäßer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. November 2002

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

20/11/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5518 Patentaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel (+31-70) 340-2040, Tlx 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Bourgonjé, A

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/09049

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4426487 A	17-01-1984	DE 3139967 A1	28-04-1983
		DE 3270648 D1	22-05-1986
		EP 0076956 A1	20-04-1983
		JP 58071948 A	28-04-1983
WO 0044847 A	03-08-2000	AU 2662100 A	18-08-2000
		BR 0007755 A	13-11-2001
		WO 0044847 A1	03-08-2000
		EP 1161509 A1	12-12-2001
DE 19646879 A	28-05-1997	DE 19646879 A1	28-05-1997
		CA 2238412 A1	29-05-1997
		WO 9719122 A1	29-05-1997
		EP 0862592 A1	09-09-1998
		JP 2000501128 T	02-02-2000